

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-335079

(P2000-335079A)

(43) 公開日 平成12年12月5日 (2000.12.5)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
B 4 1 M 5/00		B 4 1 M 5/00	A 2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Z 2 H 0 8 6

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-148194

(22) 出願日 平成11年5月27日 (1999.5.27)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 鹿目 修

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(74) 代理人 100088328

弁理士 金田 暢之 (外2名)

Fターム(参考) 2C056 EA05 ED07 HA44

2H086 BA04 BA05 BA15 BA32 BA34

BA35

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録物処理方法

(57) 【要約】

【課題】 インクジェット記録方式を用いて得られた画像のにじみを防止し、長期間安定な画像を得ることができる方法を提供する。

【解決手段】 インクジェット記録方法を用いて、耐水性を有する媒体に濃淡染料インクの多重印字により画像を形成し、該画像が形成された媒体を洗浄液と接触させ、所望により、さらに純水と接触させて乾燥するインクジェット記録物処理方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 インクジェット記録方法を用いて耐水性を有する媒体に濃淡染料インクの多重印字によって画像を形成し、該画像が形成された媒体を洗浄液と接触させたのち乾燥することを特徴とするインクジェット記録物処理方法。

【請求項 2】 インクジェット記録方法を用いて耐水性を有する媒体に濃淡染料インクの多重印字によって画像を形成し、該画像が形成された媒体を洗浄液と接触させ、さらに純水と接触させてのち乾燥することを特徴とするインクジェット記録物処理方法。

【請求項 3】 前記耐水性を有する媒体の少なくともインク受容層が擬ペーマイトとバインダーとを含有する請求項 1 または 2 に記載のインクジェット記録物処理方法。

【請求項 4】 前記バインダーが水溶性高分子バインダー類から選ばれる請求項 3 に記載のインクジェット記録物処理方法。

【請求項 5】 前記洗浄液が純水、炭素数 5 以下のアルコール類、インク用有機溶媒または表面活性剤溶液から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 または 2 に記載のインクジェット記録物の処理方法。

【請求項 6】 前記洗浄液が純水または炭素数 4 以下のアルコールである請求項 5 に記載のインクジェット記録物処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はインクを用いて記録をおこなうインクジェット記録に関するものであり、さらに詳しくは、インクジェット記録物の処理方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、パーソナルコンピュータのプリンターや複写機として、インクを用いて記録するインクジェット記録装置が普及してきている。インクジェット記録装置は、安価でフルカラーの記録が可能であるため、その需要はますます大きくなっている。そして、高画質化の一環として、階調画像の忠実な再現の要求が高まってきた。例えば、X線フィルムやCTスキャン画像のような医療画像は、モノクロ画像で通常 4096 階調程度必要であるとされている。

【0003】 一般に、インクジェットプリンタ等のインクドットによる階調画像の記録方法としては、記録ヘッドに印加する電圧またはパルス幅等を変化させることにより記録紙に付着するインクドットの径を変えるアナログ変調法、インクドットの径は変えずにドットマトリクス中に打ち込むドット数を変えることにより階調記録を行なうデジタル変調法、アナログ変調法とデジタル変調法を組み合わせるドットマトリクス中のドット数およびドット径を変化させるデジタル・アナログ変調法等

が知られている。

【0004】 しかしながら、インクドットの径を変化させるアナログ変調においては、インクドットの径が安定しないといった点や、さらには、記録可能な最小ドットの大きさに限界があるといった問題点があり、その結果、特にハイライト部（低濃度部）において、階調特性を悪化させている。また、マトリクスを用いるデジタル変調法においては、例えば 256 階調を表現しようとした場合、16×16 マトリクスが必要となり、その結果、実質解像度が低下する、高解像度の画像が難しいといった問題が生じる。

【0005】 そこで、安定した画像を得るためにインクドットの径を変化させるアナログ変調は用いずに、また、解像度の実質的低下を避けるため、誤差拡散等の 2 値化処理を行なって階調画像を出力するのが一般的である。しかしながら、このような方法では、上述した医療画像のように 4096 階調もの階調はとて出せなかった。

【0006】 このような状況のもとで、異なる濃度を有する複数種類のインクを組み合わせる多階調画像の記録をおこなうインクジェット記録装置が提案されている。このようなインクを 2 回、3 回と重ねて記録することによってインクの種類数よりはるかに多い階調を表現することが可能になる。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 上述の医療画像などは、パーソナルコンピュータの出力画像と異なり、光学濃度の高い部分が多い。そこで、インク中の着色剤の濃度を上げて光学濃度を高くしようとしてきた。しかし、染料を用いた場合、濃度を高くするとノズルのオリフィス面での固着が問題になったり、粘度が上昇して吐出しにくくなる等の問題があった。このような状況下で、0.1～5 重量部程度の染料濃度の異なる、または同一濃度のインクを重ねて光学濃度を上げる方法が用いられてきた。この方法で用いられるインク受容層には、大量のインクを吸収し、しかもシャープな画像を得るために、シリカやアルミナを用いたものが、インクの吸収性、ドット径の均一性の点で好ましく、なかでも、擬ペーマイトを用いたものがよく用いられてきた。

【0008】 このようにして、たくさんのインクを打ち込むので、作成した画像を高温高湿の状態で保存すると、インクに含まれていた保湿剤等の影響で、画像にじみ（マイグレーション）が起こることもあった。

【0009】 本発明の目的は、インクジェット記録方式を用いて得られた画像のにじみ（マイグレーション）を防止し、長期間安定な画像を得ることができる方法を提供することにある。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】 上記の目的は以下の発明により達成される。

【0011】(1) インクジェット記録方法を用いて耐水性を有する媒体に濃淡染料インクの多重印字によって画像を形成し、該画像が形成された媒体を洗浄液と接触させたのち乾燥することを特徴とするインクジェット記録物処理方法。

【0012】(2) インクジェット記録方法を用いて耐水性を有する媒体に濃淡染料インクの多重印字によって画像を形成し、該画像が形成された媒体を洗浄液と接触させ、さらに純水と接触させてのち乾燥することを特徴とするインクジェット記録物処理方法。

【0013】(3) 前記耐水性を有する媒体の少なくともインク受容層は、擬ペーマイトとバインダーとを含有する上記(1)または(2)に記載のインクジェット記録物処理方法。

【0014】(4) 前記バインダーが水溶性高分子バインダー類から選ばれる上記(3)に記載のインクジェット記録物処理方法。

【0015】(5) 前記洗浄液が純水、炭素数5以下のアルコール類、インク用有機溶媒または表面活性剤溶液から選ばれる少なくとも1種である上記(1)または(2)に記載のインクジェット記録物の処理方法。

【0016】(6) 前記洗浄液が純水または炭素数4以下のアルコールである上記(5)に記載のインクジェット記録物処理方法。

#### 【0017】

【発明の実施の形態】本発明において、インクに用いられる着色材は、何等限定されるものではなく、従来から着色材として使用されてきた公知の染料あるいは2種以上の染料の混合物を使用することができる。たとえば、直接染料、酸性染料、食用染料、反応性染料、分散染料、建染染料、可溶性建染染料、反応分散染料、油性染料、顔料等が挙げられる。これら記録剤のインク中での含有量は、液媒体成分の種類、インクに要求される特性等に依存して決定されるが、本発明においては、インク全重量に対して0.05~20重量%、好適には0.08~10重量%、より好ましくは0.10~5重量%とされる。

【0018】本発明のインクに使用される有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、n-ペンタノール、シクロヘキサノール等のアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトンまたはケトアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のオキシエチ

レンまたはオキシプロピレン付加重合体；エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、ブチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、ヘキシレングリコール等のアルキレングリコール類；チオジグリコール、グリセリン；エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類；スルホラン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が挙げられる。上記有機溶剤の含有量は、本発明においては、インク的全重量に対して1~50重量%、好ましくは、2~30重量%の範囲である。

【0019】上記の有機溶剤は単独でも混合物としても使用できるが、好ましい液媒体組成は、水と一種以上の上記有機溶剤の混合物である。より好ましくは、この有機溶剤は、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン等の多価アルコールのような水溶性高沸点溶剤であり、特に好ましくは、上記有機溶剤は、上記水溶性高沸点溶剤及び一価アルコールの混合物である。

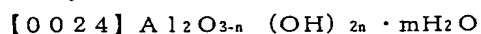
【0020】上記水溶性高沸点溶剤の含有は、特に、インクジェット記録におけるある種の記録方式においては、ノズルの目詰まり防止、インクの吐出特性の向上等の記録ヘッドの信頼性の点で好ましい。又、本発明で使用する染料が含有されているインクは、所望の物性値を持たせるために、必要に応じて上記の成分の他に、界面活性剤、消泡剤、防腐剤等を適宜に添加することができる。

【0021】インク中に添加する界面活性剤としては、脂肪酸塩類、高級アルコール硫酸エステル塩類、液体脂肪油硫酸エステル塩類、アルキルアリルスルホン酸塩類等の陰イオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル類、アセチレンアルコール、アセチレングリコール等の非イオン性界面活性剤が挙げられ、これらの1種又は2種以上を適宜選択して使用することができる。その使用量は、インク全量に対して0.01~5重量%程度とするのが望ましい。又、この際、インクの表面張力が30dyne/cm以上になるように界面活性剤の添加量を決定することが好ましい。即ち、インクの表面張力がこれよりも小さい値を示すと、本発明で使用するインクジェット記録方式による記録においては、ノズル先端の濡れによる印字ヨレ（インク滴の着弾点のずれ）等好ましくない事態を引き起こしてしまうからである。

【0022】耐水性を有する媒体のインク受容層としては、シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、チタニア、白色亜鉛化合物、ゼオライト、パーミキュライ

ト、ケイソウ土、カオリナイトやアルミナ等の無機多孔質をポリビニルアルコール、SBRラテックス等の共役ジエン系重合体ラテックス、アクリル系重合体ラテックス、ビニル系重合体ラテックス、澱粉、カゼイン、大豆タンパクやゼラチン等の高分子バインダーで結着させたものが好適に用いられる。特に、シリカやアルミナを用いたものは、インクの吸収性、ドット径の均一性の点で好ましく、なかでも、擬ペーマイトを用いたものがよい。

【0023】本発明において用いられる耐水性を有する媒体の少なくともインク受容層中に存在するペーマイト構造を有するアルミナ水和物は、下記一般式により定義される。



式中、 $n$ は0、1、2または3の整数のうちのいずれかを表し、 $m$ は0～10、好ましくは0～5の値を表す。 $m\text{H}_2\text{O}$ は、多くの場合結晶格子の形成に関与しない脱離可能な水相を表すものであるため、 $m$ は整数でない値をとることができる。またこの種の材料をか焼すると $m$ は0の値に達することが有り得る。本発明において用いられる耐水性を有する媒体の少なくともインク受容層に含有されるペーマイト構造を有するアルミナ水和物の製造方法としては、特に限定されないが、好ましくは、アルミナ水和物を製造することが可能な方法、例えばバイヤー法、明ばん熱分解法などのいずれの方法をも採用することができる。特に好ましくは、長鎖のアルミニウムアルコキシドに対して酸を添加して加水分解する方法が挙げられる。長鎖のアルミニウムアルコキシドは、例えば炭素数が5以上のアルコキシドであり、特に炭素数12～22のアルコキシドを用いると、後述するようなアルコール分の除去、及びペーマイト構造を有するアルミナ水和物の形状制御が容易になるため好ましい。

【0025】上記方法には、アルミナヒドロゲルやカチオン性アルミナを製造する方法と比較して、各種イオン等の不純物が混入しにくいという利点がある。更に長鎖のアルミニウムアルコキシドは、加水分解後のアルコールが除去し易いため、アルミニウムイソプロポキシド等の短鎖アルコキシドを用いる場合に比べて、脱アルコール化が完全に行えるという利点がある。

【0026】上記方法により得られたペーマイト構造を有するアルミナ水和物は、水熱合成の工程を経て、粒子を成長させることによりアルミナ水和物分散液を作成する（熟成工程）。得られた分散液を乾燥することによりアルミナ水和物粉末を作成する。

【0027】ペーマイト構造を有するアルミナ水和物は、X線回折法により固定することが出来る。本発明に用いることのできる被記録媒体に含有されるペーマイト構造を有するアルミナ水和物は、「触媒化成技報」Vol. 2, No. 2, p11 (1984)、Fig. 7右上に示されているBohm tに類似したX線回折図形

を与えるものである。

【0028】耐水性を有する媒体のインク受容層の形成方法は、ペーマイト構造を有するアルミナ水和物などとバインダーとからなる分散溶液を塗工機を用いて基材上に塗布、乾燥する方法を用いることができる。

【0029】本発明で使用するバインダーは、水溶性高分子化合物の中から自由に選択して用いることができる。例えばポリビニルアルコールまたはその変性体（カチオン変性、アニオン変性、シラノール変性）、澱粉またはその変性体（酸化、エーテル化）、ゼラチンまたはその変性体、カゼインまたはその変性体、カルボキシメチルセルロース、アラビアゴム、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどのセルロース誘導体、SBRラテックス、NBRラテックス、メチルメタクリレートブタジエン共重合体などの共役ジエン系共重合体ラテックス、官能基変性重合体ラテックス、エチレン酢酸ビニル共重合体などのビニル系共重合体ラテックス、ポリビニルピロリドン、無水マレイン酸またはその共重合体、アクリル酸エステル共重合体などが好ましい。ペーマイト構造を有するアルミナ水和物とバインダーの混合比は1：5～25：1の間から任意に選択できる。バインダーの量が上記範囲よりも少ない場合はインク受容層の機械的強度が不足して、ひび割れや粉落ちが発生し、上記範囲よりも多い場合は細孔容積が少なくなってインクの吸収が悪くなる。顔料、バインダーには必要に応じて顔料分散剤、増粘剤、pH調整剤、潤滑剤、流動性変性剤、界面活性剤、消泡剤、耐水化剤、抑泡剤、離型剤、発泡剤、浸透剤、着色染料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防腐剤、防バイ剤を必要に応じて添加することも可能である。

【0030】耐水化剤としてはハロゲン化第4級アンモニウム塩、第4級アンモニウム塩ポリマー、キトサン化合物などの公知化合物の中から自由に選択し組み合わせ用いることができる。

【0031】耐水性を有する媒体の基材としては適度のサイジングを施した紙、無サイズ紙、レジコート紙などの紙類、熱可塑性フィルムのようなシート状物質及び布帛が使用できる。熱可塑性フィルムの場合はポリエステル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリメチルメタクリレート、酢酸セルロース、ポリエチレン、ポリカーボネートなどの透明フィルムや、顔料の充填または微細な発泡による不透明化したシートを用いることもできる。基材のインク受容層の反対側に設けられる保護層としては、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルブチラール等の熱可塑性樹脂を塗布し、フィルム状にしたものや前記樹脂の微粒子エマルジョンを単独または、バインダーとともに塗布し、乾燥させたもの等が用いられる。

【0032】耐水性を有する媒体に濃淡染料インクの多重印字により画像を形成する方法は、周知の方法により

実施することができる。

【0033】画像が形成された耐水性媒体は洗浄液と接触させられる。接触のための手段としては洗浄液中への媒体の浸漬など媒体と洗浄液とが接触するどのような手段を用いてもよいが、上記の浸漬が好ましい。

【0034】上記洗浄液としては、純水（イオン交換水をも包含する）、炭素数5以下のアルコール類（例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール、*n*-ペンタノール）、インクに用いられている有機溶媒や界面活性剤を単独または2種以上を混合して用いることができる。特に、純水（イオン交換水をも包含する）または炭素数4以下のアルコール類が好ましく用いられる。

【0035】処理時間（洗浄液との接触時間）は、あまり短時間では効果が少なく、あまり長時間では時間のむ

#### 実施例 1

ブラックインク BK1~5:

C. I. フードブラック 2	0.25, 0.5, 1, 2, 4 部
ポリエチレングリコール (#100)	10 部
グリセリン	10 部
イソプロピルアルコール	4 部
水	残部

の5種類の染料濃度のインクをそれぞれ100部調製した。

【0040】擬ペーマイトを含む透明記録媒体は、特開平09-066664号に示されている方法で調製した。このときのインク受容層の厚さは、40 $\mu$ mとなるように調節し、A4サイズに切断した。この媒体に、上記5種類のインクを用いて白黒濃淡画像を記録した。このうちの1枚をイオン交換水に5秒間浸漬した後、速やかに取り出してBEMCOT（商品名：ASAHI CHEMICAL製）で表面の水滴を吸い取った。その後、60℃のオーブンで30分間乾燥してからOD（optical density）を測定したところ、処理前と変化はなかった。

【0041】このサンプルを40℃、80%RHの環境に7日間保存した後に取り出してODを測定したところ、ODの変化率は2%以下であった。

【0042】一方、未処理のサンプルのOD変化率は5%前後であった。

#### 実施例 2

実施例1と同様の記録物サンプルを用意して、イオン交換水での処理時間を30秒、10分、30分、1時間と変えて実施例1と同様に実験を行った。

【0043】40℃、80%RH保存後のOD変化は、処理時間30秒では、1%以下であり、10分では0.6%以下、30分では0.5%以下であり、1時間では0.5%以下で30分と同様の結果であった。

#### 実施例 3

だである。処理時間は、従って、2秒以上1時間以下が好ましく、特に5秒以上30分以下が好ましい。

【0036】媒体の洗浄液中への浸漬により処理を行う場合は、洗浄液を揺動させたり、超音波を照射して洗浄液を振動させてもよい。

【0037】洗浄液と接触させた媒体は、エアージェットや払拭等により、水滴を取り除いたのちに乾燥させる。乾燥は、好ましくは30~100℃で、オーブン中などで行うことができる。

【0038】洗浄液として有機溶媒を用いた場合には、上記のようにして有機溶媒と接触させた媒体を、さらに純水と、好ましくは3~60秒間接触させてのち乾燥させることができる。

#### 【0039】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明する。

実施例1と同様の記録物サンプルを用意して、イオン交換水とイソプロピルアルコールの1:1混合洗浄液での処理時間を2秒、10秒、1分、30分、1時間と変えて実験を行い、さらにその後、蒸留水に約10秒浸漬して処理した。

【0044】40℃、80%RH保存後のOD変化は、処理時間2秒では1.5%以下の変化率、10秒では0.8%以下、10分では0.5%以下、30分および1時間では0.4%以下の変化率であった。

【0045】また、これらのサンプルの文字部分を顕微鏡写真により観察したところ、処理前と変化はなかった。

【0046】さらに、これらのサンプルを40℃、80%RHの環境に7日間保存した後に取り出して顕微鏡写真により観察したが、変化は観察されなかった。一方、同時に上記環境に保存しておいた未処理の記録物サンプルを顕微鏡写真により観察したところ、線の境界部分でにじみが生じていた。

#### 【0047】

【発明の効果】本発明によれば、濃淡染料インクの多量印字を用いて画像を形成した媒体を洗浄液と接触させて処理することで、光学濃度が高い画像でも、長期間安定した記録物を提供することが可能となった。

【0048】また、媒体を上記のように処理したのち、さらに純水と接触させることにより、光学濃度が高い画像でも、長期間、より安定した記録物を提供することが可能となった。